

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-208775

(43)Date of publication of application : 13.08.1996

(51)Int.Cl.

C08F290/06

G02B 1/04

G02C 7/02

(21)Application number : 07-041456

(71)Applicant : NIPPON KAYAKU CO LTD

(22)Date of filing : 07.02.1995

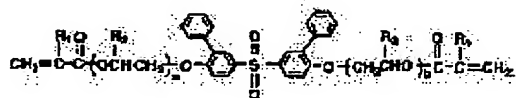
(72)Inventor : TANIGUCHI NOBUO
HINOBUCHI KAZUHIKO
YOKOSHIMA MINORU

(54) RESIN COMPOSITION, COMPOSITION FOR LENS AND CURED MATERIAL THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a resin composition which gives a cured material having low specific gravity and high refractive index and excellent in surface hardness, chemical resistance and transparency.

CONSTITUTION: This resin composition contains a di(meth)acrylate represented by the formula [wherein R₁ is H or methyl; R₂ is H, methyl or ethyl; and the average of (a+b) is 2 to 5] and an unsaturated compound other than the di(meth)acrylate.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.01.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 06.04.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-208775

(43)公開日 平成8年(1996)8月13日

| (51)Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|-------|--------|-----|--------|
| C 0 8 F 290/06 | M R S | | | |
| G 0 2 B 1/04 | | | | |
| G 0 2 C 7/02 | | | | |

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平7-41456

(22)出願日 平成7年(1995)2月7日

(71)出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(72)発明者 谷口 信雄

埼玉県浦和市井沼方263

(72)発明者 樋之口 和彦

埼玉県川口市朝日1-17-2

(72)発明者 横島 実

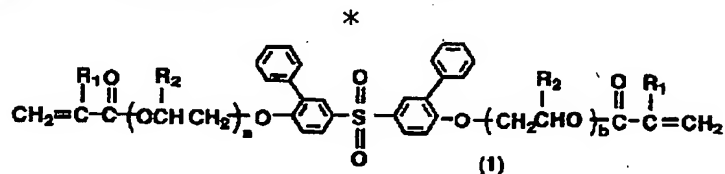
茨城県取手市井野2291

(54)【発明の名称】 樹脂組成物、レンズ用組成物及びその硬化物

(57)【要約】

【目的】その硬化物が、低比重、高屈折率、表面硬度、耐薬品性及び透明性に優れたレンズ用組成物を提供する。

*【構成】式(1)で示されるジ(メタ)アクリレート
(A)
【化1】



(式(1)中、R₁は水素原子又はメチル基であり、R₂は水素原子、メチル基またはエチル基であり、a + b

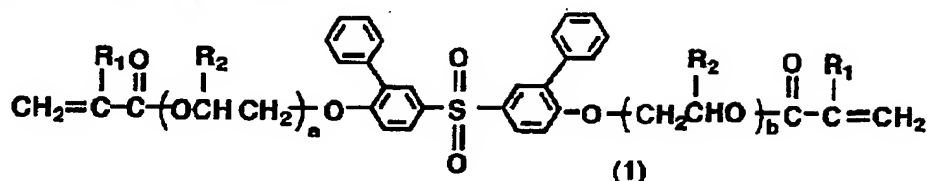
の平均値は2~5の数である。)と(A)成分以外の不飽和基含有化合物(B)を含有する樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】式(1)で示されるジ(メタ)アクリレー*

*ト(A)

【化1】



(式(1)中、R₁は水素原子又はメチル基であり、R₂は水素原子、メチル基またはエチル基であり、a+bの平均値は2~5の数である。)と(A)成分以外の不飽和基含有化合物(B)を含有することを特徴とする樹脂組成物。

【請求項2】請求項1記載のジ(メタ)アクリレート(A)、(A)成分以外の不飽和基含有化合物(B)を含有することを特徴とするレンズ用組成物。

【請求項3】請求項1及び2記載の組成物の硬化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、耐熱性、耐衝撃性、低吸水性、成形性に優れたレンズ用樹脂組成物に適した樹脂組成物及びその硬化物に関する。

【0002】

【従来の技術】レンズ類、特にプラスチックレンズは、成形加工が容易なこと、軽いことなどの特徴を生かして、光学製品に広く用いられるようになってきている。中でも眼鏡レンズとして用いられる透明プラスチックの主流はジエチレングリコールビスアクリカーボネート(CR-39)等の熱硬化性プラスチックである。このようなプラスチックレンズに要求される性能として重要なものには、屈折率、成形性、耐熱性、耐衝撃性、低吸水性、成形品の面精度、染色性等が挙げられる。そして近年、これらの特性の更なる向上が要求されるようになってきており、CR-39に代わる各種のモノマー、オリゴマーを用いてプラスチックレンズを製造する方法が提案されてきた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】近年、CR-39が低*

※屈折率であることから、高屈折率の新規な透明プラスチックを開発する試みが多数行われている。高屈折率の透明プラスチックを得ようとする場合、プラスチックレンズ用樹脂組成物の分子構造に臭素基の導入、芳香族環の導入を行なうのが、一般的である。しかし、この方法では得られる樹脂の耐衝撃性や一般の分散染料による染色性に問題がある。

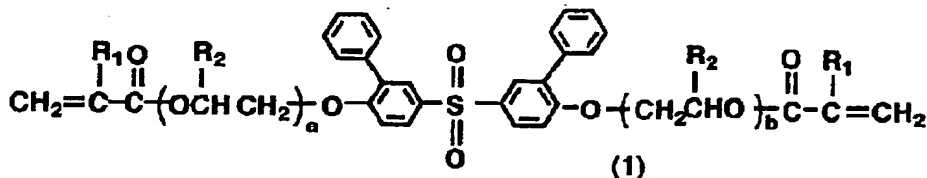
【0004】又、特開昭64-16813号公報には、レンズの耐衝撃性を向上させる成分として、分子内にエーテル構造を有するポリアルキレングリコール類のジ(メタ)アクリレートが記載されている。また、これらのポリアルキレン類のジ(メタ)アクリレートは親水性が高いため、レンズの染色性も向上させる。また、ジ(メタ)アクリレートの代表的なものには、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレートがある。この様なジ(メタ)アクリレートを、臭素基および芳香族環を有するモノマーやオリゴマーに添加して用いれば耐衝撃性や染色性は向上する。しかしながら、これを添加すればする程レンズの屈折率が低下してしまい、更には耐熱性や吸水性の点で問題が生じる。

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の問題点を解決するために鋭意研究した結果、特定の化合物を主成分として用いることによって耐熱性、表面硬度、耐衝撃性に優れしかも高屈折率である硬化物が得られる樹脂組成物を見出し本発明に至った。

【0005】すなわち、本発明は、式(1)で示されるジ(メタ)アクリレート(A)、

【0006】

【化2】



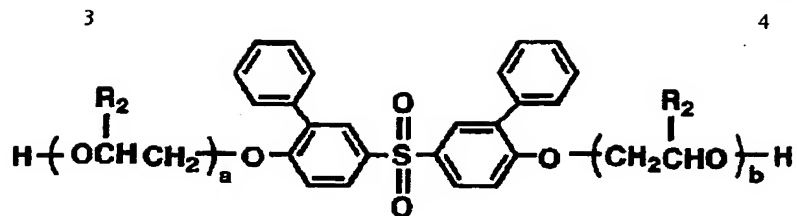
【0007】(式(1)中、R₁は水素原子またはメチル基であり、R₂は水素原子、メチル基またはエチル基であり、b+bの平均値は2~5の数である。)と

(A)成分以外の不飽和基含有化合物(B)を含有することを特徴とする樹脂組成物、レンズ用組成物およびその硬化物に関する。

【0008】各成分について説明すると、(A)成分は、式(2)で表される化合物(a)と(メタ)アクリル酸を反応させることによって得ることができる。

【0009】

【化3】

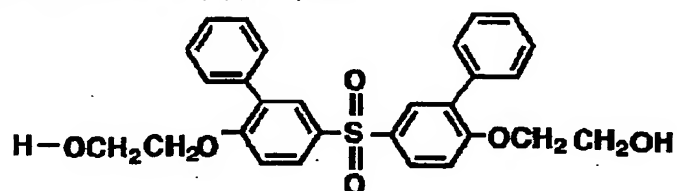


(2)

【0010】(式(2)中、 R_2 、 a および b は、式
(1)中の R_1 、 a および b と同一である。) *【0011】

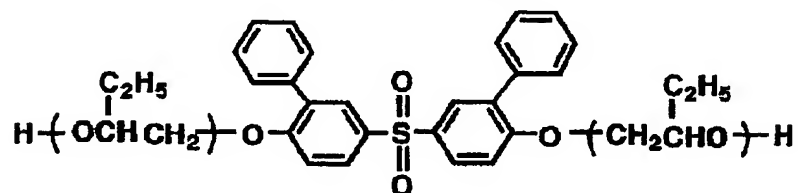
【化4】

式(2)で表される化合物の具体例としては、例えば、*10



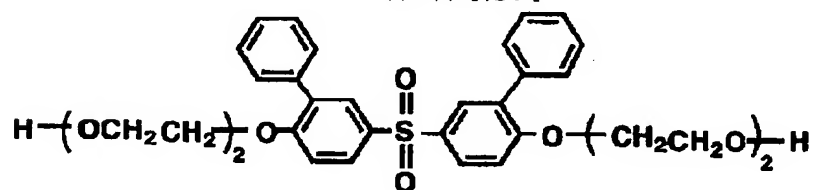
【0012】

※ ※【化5】



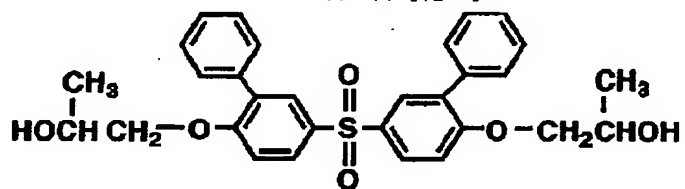
【0013】

★ ★【化6】



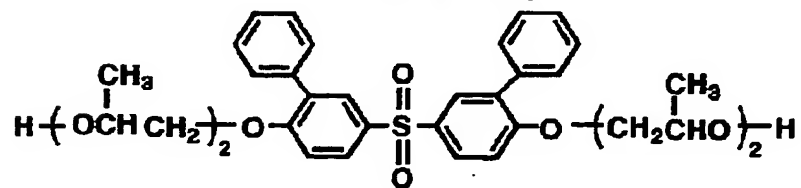
【0014】

☆ ☆【化7】



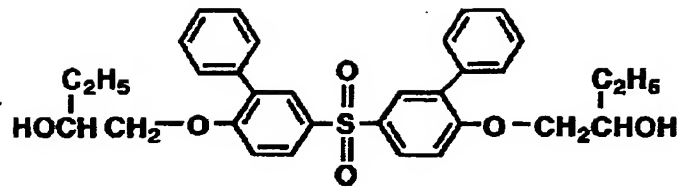
【0015】

◆ ◆【化8】



【0016】

【化9】



【0017】等を挙げることができる。式(2)で表される化合物と(メタ)アクリル酸の反応は、p-トルエンスルホン酸又は硫酸等のエステル化触媒及びハイドロキノンフェノチアジン、メチルハイドロキノン等の重合禁止剤の存在下に好ましくは、溶剤類(例えば、トルエン、ベンゼン、シクロキサンn-ヘキサン、n-ペンタン等)の存在下に好ましくは70~150℃の温度で反応させることにより得ることができる。(メタ)アクリル酸の使用割合は、式(2)で表される化合物1モルに対して2~10モル、好ましくは2.1~6モルである。エステル化触媒は使用する(メタ)アクリル酸に対して、通常0.1~15モル%、好ましくは1~6モル%の濃度で存在させる。

【0018】(B)成分の具体例としては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピレン、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸アリル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸N、N-ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸N、N-ジエチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸2-シアノエチル、(メタ)アクリル酸ジブモプロビル、(メタ)アクリル酸ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、(メタ)アクリル酸ポリプロピレングリコールモノアルキルエーテル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフルフリル、(メタ)アクリル酸フォスフォエチル、(メタ)アクリル酸シクロペンチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸イソボルニルフェニル(メタ)アクリレート、フェニルオキシエチル(メタ)アクリレート、トリプロモフェニルオキシエチル(メタ)アクリレート、トリプロモフェニルオキシ(メタ)アクリレート、3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-フェニルフェニル(メタ)アクリレート、4-フェニルフェノキシエチル(メタ)アクリレート、4-フェニルフェニル-2-ヒドロキシオキシプロピル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、1-ナフチル(メタ)アクリレート、1-ナフチル-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2,4,6-トリプロモフェニル-2-メチルオキシエチル(メタ)アクリレート、2,4,6

トリクロロフェニルオキシエチル(メタ)アクリレート、2,4,6-トリプロモフェニル-2-ヒドロキシオキシプロピル(メタ)アクリレート等のモノ(メタ)アクリレート化合物、エチサングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメチロールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ及びヘキサ(メタ)アクリレート、トリス(メタ)アクリロイルオキシエチルイソシアヌレート、ジ(メタ)アクリロイルオキシエチルイソシアヌレート、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシジエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシ-3,5-ジプロモフェニル)プロパン、ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシフェニル)スルフィド、ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシジエトキシフェニル)スルフィド、2,4-ジ(メタ)アクリルオキシナフタレン等の多官能(メタ)アクリレート化合物、スチレン、クロルスチレン、プロモスチレン、ジビニルベンゼン、1-ビニルベンゼン、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレン、N-ビニルピロリドン等のビニル化合物、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート、トリメチロールプロパンジアリル、ジアリルフタレート、等のアリル化合物、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸の反応物であるエポキシ(メタ)アクリレート化合物、有機ポリイソシアネート(例えば、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等)と水酸基含有(メタ)アクリレート(例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メ

タ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート等の反応物あるいは、前記有機ポリイソシアネートと前記水酸基含有(メタ)アクリレートとポリオール(例えば、2, 2-ビス(4-ヒドロキシジエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシジエトキシフェニル)スルフィド、2, 2-ビス(4-ヒドロキシペンタリトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシジエトキシ-3, 5-ジブromoフェニル)プロパン、ポリテトラメチレングリコール、ネルベンチルグリコール、ポリエステルポリオール等)の反応物であるウレタン(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらは一種もしくは二種以上の混合で使用される。

【0019】(A)成分と(B)成分の混合比は、

(A)成分と(B)成分の合計量を100重量部とした時、(A)成分10~80重量部に対して、(B)成分20~90重量部である。また望ましくは、(A)成分と(B)成分の合計量を100重量部とした時、(A)成分30~70重量部に対して、(B)成分30~70重量部とするのがよい。本発明において、可視光線や紫外線等の活性エネルギー線で硬化する場合には、光重合開始剤を添加する必要がある。光重合開始剤の例としては、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、メチルフェニルグリオキシレート、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、ベンジルジメチルケタール等を用いることができる。又、熱で硬化する場合には、熱重合開始剤を添加する必要がある。熱重合開始剤の例としては、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、1, 1, 3, 3-テトラメチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート等の有機過酸化分、2, 2-アゾビス(2, 4-ジメチルバレリニトリル)、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物等が使用できる。これら光重合開始剤や熱重合開始剤は単*

* 独で使用しても良いし、数種類を併用しても良い。これら重合開始剤の使用量は、(A)成分と(B)成分の合計量を100重量部とした時、該合計量100重量部に対して、0~10重量部である。また、望ましくは0.01~5重量部とするのがよい。本発明の樹脂組成物は、前記(A)、(B)及び重合開始剤等を加温、混合、溶解することにより得ることができる。本発明の樹脂組成物は、上記の成分のみで十分所期の目的を達成できるものであるが、さらに性能改良のため、本来の特性を変えない範囲で、前記(A)、(B)成分及び重合開始剤以外に、酸化防止剤、黄変防止剤、紫外線吸収剤、フルーイング剤、顔料、光安定剤、帯電防止剤、カップリング剤等の添加剤、有機溶剤類等を含んでも良い。

【0020】本発明の樹脂組成物の硬化物は、紫外線もしくは電子線等の照射により、あるいは熱により硬化し得ることができる。

【0021】本発明の樹脂組成物は、レンズ用組成物として有用であるが、その他にも、印刷インキ、塗料、コーティング、ツヤニス、接着剤等にも使用できる。本発明のレンズ用組成物は、プラスチックレンズ材料として有用である。本発明のレンズ組成物を用いたプラスチックレンズの作製法は、ポリ塩化ビニル、エチレン醋酸ビニル共重合体等からなるがスケルトンと所望の形状の2枚のガラス鑄型によって造られた型を作り、これにレンズ用組成物を注入した後、加熱または活性エネルギー線を照射するか、あるいはこれらの組み合わせで行うことにより硬化することができる。

【0022】

【実施例】以下、合成例、実施例および比較例を用いて本発明はこれらに限定されるものではない。

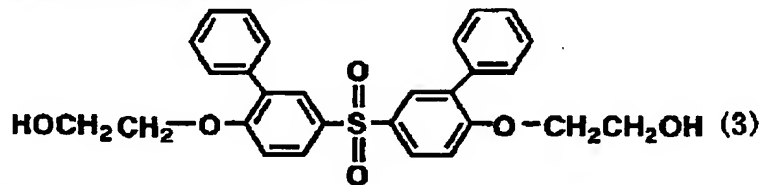
(A)成分の合成例

合成例1

式(3)で表される化合物490部

【0023】

【化10】

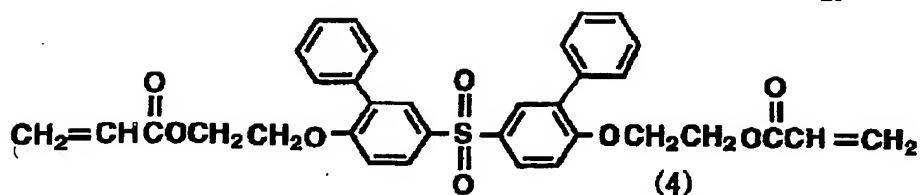


【0024】アクリル酸173部、トルエン500部、p-トルエンスルホン酸20部、ヒドロキノン3部を仕込み、加熱し生成水は溶剤と共に蒸留し、凝縮させ分離器で水が36部生成した時点で反応混合物を冷却した。反応温度は120~135℃であった。反応混合物をトルエン1500部に溶解し、20%NaOH水溶液で中和した後、20%NaCl水溶液300部で3回洗

浄する。溶剤を減圧留去して式(4)で表されるジアクリレート(A-1)を568部得た。生成物は、乳白色固体で融点は116℃で屈折率(25℃)、1.612であった。

【0025】

【化11】



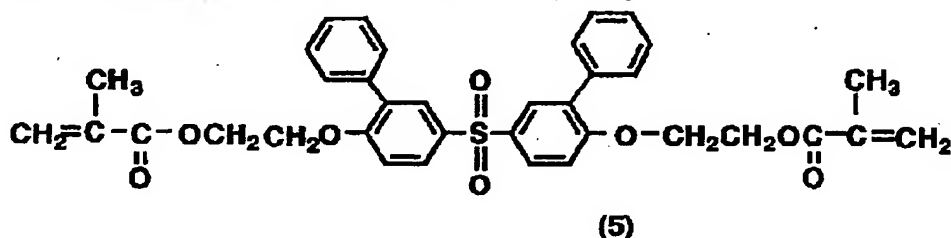
【0026】合成例2

前記式(3)で表される化合物490部、メタクリル酸206部、トルエン500部、p-トルエンスルホン酸20部、ヒドロキノン3部を仕込み、以下合成例1と同様に行ない式(5)で表されるジメタクリレート(A*

*-2)を601部得た。生成物は、淡褐色固体で、融点は、107℃、屈折率(25℃)、1.606であった。

【0027】

【化12】



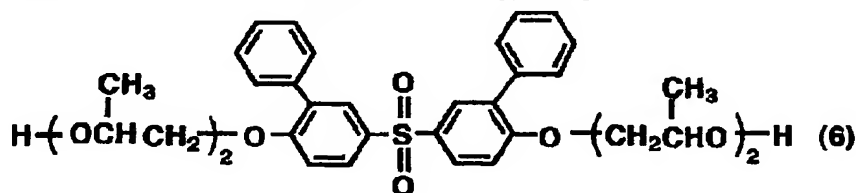
【0028】合成例3

式(6)で表される化合物634部、アクリル酸173部、トルエン600部、p-トルエンスルホン酸20

20※部、ヒドロキノン3部を仕込み

【0029】

【化13】



【0030】以下、合成例1と同様に行ない式(7)で表されるジアクリレート(A-3)を720部を得た。生成物は、粘度(25℃)が100ポイズの淡黄色液体で、屈折率(25℃)、1.564であった。

【0031】実施例1~4、比較例1

表1の配合組成にしたがってレンズ用組成物を調整した後、50mmHgに減圧して10分間脱気した。次に、縦100mm、横100mm、厚さ5mmの強化ガラス2枚を間隔が2mmとなる様に対向させ、周囲をポリ塩化ビニル製チューブ状ガスケットで囲むことにより構成された鑄型内に前記の配合物を注入し、実施例4以外は、20時間かけて40℃から100℃まで加熱昇温し硬化させた。実施例4は、鑄型の両面から20cmの距離において、120w/cmの高圧水銀ランプより紫外線を5分照射し、重合硬化した。その後、該硬化物を鑄型より脱型し、該硬化物の内部歪を除去するため120℃で2時間加熱処理し、透明な硬化物を得た。この硬化物を用いて下記の試験方法により可視光線透過率

★(%)、屈折率、ロックウェル硬度、Tg(℃)、耐薬品性、比重を測定した。

【0032】試験方法

可視光線透過率(%):ASTM D 1003-61に従い測定した。

屈折率:アッペ屈折率計により、589.3nmのD線における25℃の屈折率を測定した。

ロックウェル硬度:JIS K 7202に従って測定した。

Tg(℃):熱機械分析装置(TMA)により、ガラス移転温度(Tg)を測定した。

耐薬品性:脱脂綿にアセトン、トルエン等の有機溶剤を含浸させ、硬化物の表面を10回以上拭き、その表面の変化を観察した。その表面の変化が見られないものを「良い(O)」とした。

比重:JIS K 7112に従い測定した。

【0033】

【表1】

表1

| 実施例 | | | | 比較例 |
|-----|---|---|---|-----|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 1 |

(A) 成分

11

12

| | | | | | |
|----------------------------------|------|------|------|------|------|
| 合成例1で得たジアクリレート(A-1) | 60 | 30 | | | |
| 合成例2で得たジアクリレート(A-2) | | 30 | | | |
| 合成例3で得たジアクリレート(A-3) | | | 60 | 70 | |
| (B)成分 | | | | | |
| スチレン | 20 | 20 | | 30 | |
| o-ビフェニルメタクリレート | 20 | | 20 | | |
| フェニルメタクリレート | | 20 | 20 | | |
| その他 | | | | | |
| 1,1,3,3-テトラメチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート | 0.1 | 0.1 | 0.1 | | |
| 1-ブチルパーオキシイソブチレート | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.1 | |
| ジイソプロピルパーオキシジカーボネート | | | | | 2.5 |
| メチルフェニルグリオキシレート | | | | 0.1 | |
| 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン | | | | 0.1 | |
| ジエチレングリコールビスアリルカーボネート | | | | | 100 |
| 可視光線透過率(%) | 91 | 92 | 91 | 92 | 92 |
| 屈折率(25℃) | 1.63 | 1.61 | 1.58 | 1.57 | 1.50 |
| ロックウェル硬度 | 105 | 110 | 101 | 99 | 95 |
| 比重(25℃) | 1.25 | 1.22 | 1.20 | 1.18 | 1.32 |
| ガラス転移温度(℃) | 105 | 110 | 95 | 98 | 80 |
| 耐薬品性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

【0034】上記の実施例の評価結果から明らかなように本発明の硬化物は、表面硬度、耐薬品性及び透明性に優れた高屈折率及び低比重である。

【0035】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物の硬化物は、表面硬度、耐薬品性、透明性に優れ、低比重及び高屈折率であり、レンズ用組成物に適する。